

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-179153

(43)Date of publication of application : 06.07.1999

(51)Int.Cl.

B01D 53/86

B01D 53/94

B01J 23/42

B01J 38/02

B01J 38/06

(21)Application number : 09-355776

(71)Applicant : BABCOCK HITACHI KK

(22)Date of filing : 24.12.1997

(72)Inventor : FUJISAWA MASATOSHI

KATO YASUYOSHI

YOKOYAMA KOICHI

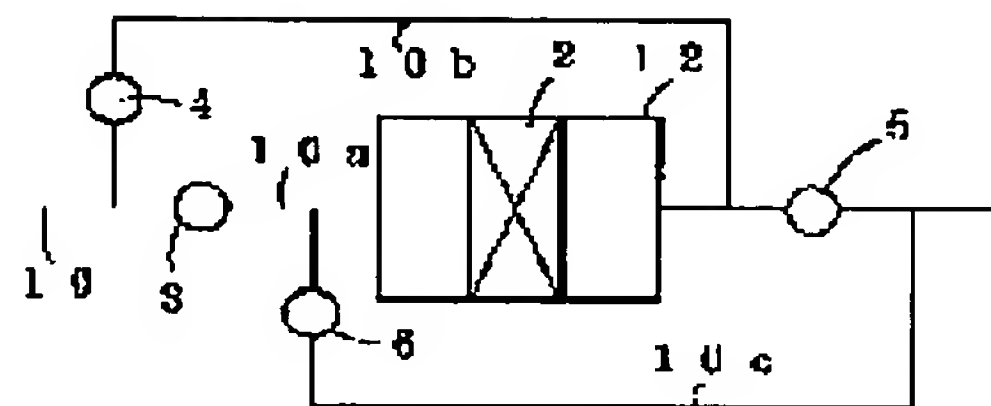
IMADA NAOMI

(54) METHOD AND APPARATUS FOR CLEANING EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To simply regenerate a deteriorated catalyst with a very small amt. of a halogen compd. in an apparatus wherein CO and hydrocarbons are removed by contact oxidation at low temp.

SOLUTION: When an exhaust gas cleaning catalyst is deteriorated, the gas inlet direction of a catalyst layer 2 in a catalytic reactor 12 is shifted by using dampers 3-6. By opening the dampers 3 and 5 provided in an exhaust gas flow path 10a and closing the damper 4 provided in a flow path 10b and the damper 6 provided in a flow path 10c, the exhaust gas flows into from the front side in a figure of the catalytic reactor 12 and by closing the dampers 3 and 5 of the flow path 10b and opening the dampers 4 and 6 of the flow paths 10b and 10c, the exhaust gas flows into from the back side in a figure of the catalytic reactor 12. In addition, when activity of the catalyst is deteriorated, steam may be intermittently poured or the catalyst provided in the outlet part of the exhaust gas in the catalyst layer 2 piled into multistages and the catalyst of the inlet part may be respectively filled again so as to shift them to the gas inlet part and the outlet part or a combustible material such as methanol and propane may be poured into the catalyst layer for a definite period after the catalyst is deteriorated.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.04.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-179153

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 0 1 D 53/86

Z A B

B 0 1 D 53/36

Z A B K

53/94

B 0 1 J 23/42

A

B 0 1 J 23/42

38/02

38/06

38/02

38/06

B 0 1 D 53/36

1 0 3 Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-355776

(22) 出願日

平成9年(1997)12月24日

(71) 出願人 000005441

パプコック日立株式会社

東京都港区浜松町二丁目4番1号

(72) 発明者 藤澤 雅敏

広島県呉市宝町3番36号 パプコック日立
株式会社呉研究所内

(72) 発明者 加藤 泰良

広島県呉市宝町3番36号 パプコック日立
株式会社呉研究所内

(72) 発明者 横山 公一

広島県呉市宝町3番36号 パプコック日立
株式会社呉研究所内

(74) 代理人 弁理士 松永 孝義

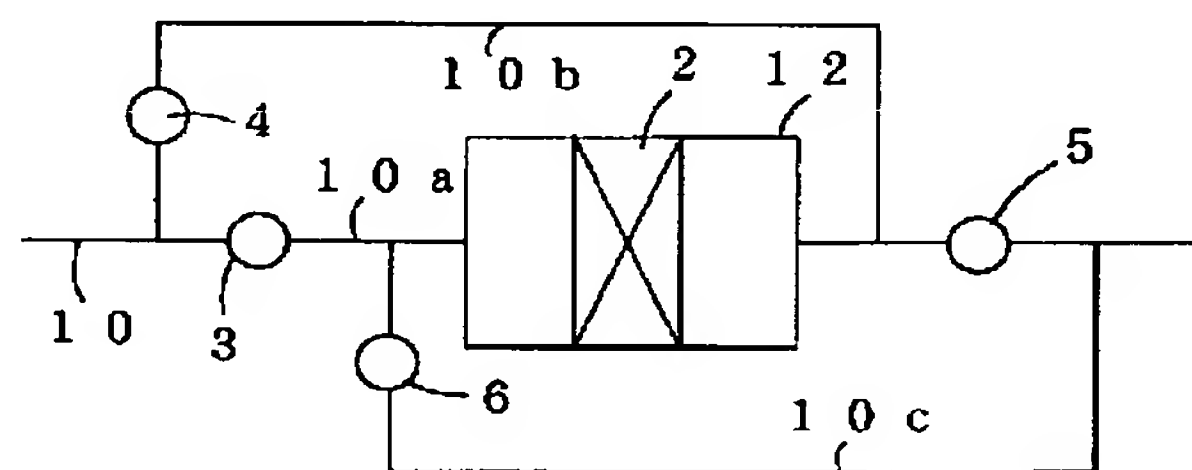
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化方法および装置

(57) 【要約】

【課題】 COや炭化水素を低温で接触酸化除去する装置において、微量なハロゲン化合物により劣化した触媒を簡単に再生できる排ガス浄化方法の提供。

【解決手段】 排ガス浄化触媒が劣化した場合にはダンパー3～6を用いて触媒反応器12内の触媒層2のガス流入方向を入れ替える。排ガス流路10aに設けたダンパー3、5を開放し、流路10bに設けたダンパー4と流路10cに設けたダンパー6を閉鎖することで排ガスは触媒反応器12の図示の前方側から流れ込み、流路10aのダンパー3、5を閉じ、流路10b、10cのダンパー4、6を開くことで排ガスは触媒反応器12の図示の後方側から流し込む。また触媒活性が劣化した場合には、間欠的に水蒸気を注入するか、多段に積んだ触媒層2内の排ガス出口部に設置していた触媒をガス流入部に、入口部の触媒を出口部に置き換えるように充填し直してもよく、また触媒劣化した後の一定期間は、メタノール、プロパンなどの可燃物を触媒層に注入しても良い。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ハロゲン化合物を含有する排ガス中の一酸化炭素、炭化水素を排ガス浄化触媒を内蔵した排ガス浄化触媒反応器に通して接触酸化により二酸化炭素あるいは水に変換して浄化する排ガス浄化方法において、排ガス浄化処理中あるいは排ガス浄化処理の停止中に排ガス浄化触媒反応器の排ガス入口側に位置した触媒を排ガス浄化触媒反応器の排ガス出口側に、排ガス浄化触媒反応器の排ガス出口側にあった触媒を排ガス浄化触媒反応器の排ガス入口側になるような操作を間欠的に行うことを特徴とする排ガス浄化方法。

【請求項 2】 排ガス浄化触媒に対する排ガス流入方向の変更を排ガス浄化反応器の入口側と出口側の排ガス流路の切り換えにより行うことを特徴とする請求項 1 記載の排ガスの浄化方法。

【請求項 3】 排ガス浄化触媒反応器中の排ガス浄化触媒が一段又は多段に設けられた触媒層からなり、該触媒層に対するガス流入方向の変更を一段又は多段触媒層内の触媒の配置位置を入れ替えにより行うことを特徴とする請求項 2 記載の排ガスの浄化方法。

【請求項 4】 ハロゲン化合物を含有する排ガス中の一酸化炭素、炭化水素を排ガス浄化触媒を内蔵した排ガス浄化触媒反応器内での接触酸化により二酸化炭素あるいは水に変換して浄化する排ガス浄化方法において、触媒性能が低下した場合に可燃性ガスを注入すると同時に接触酸化させ、触媒層の温度を一定期間上昇させることを特徴とする排ガスの浄化方法。

【請求項 5】 ハロゲン化合物を含有する排ガス中の一酸化炭素、炭化水素を排ガス浄化触媒を内蔵した排ガス浄化触媒反応器内での接触酸化により二酸化炭素あるいは水に変換して浄化する排ガス浄化方法において、排ガス浄化中の一定期間もしくは排ガス浄化中の全ての期間で排ガスに水蒸気を間欠的に添加することを特徴とする排ガスの浄化方法。

【請求項 6】 ハロゲン化合物を含有する排ガス中の一酸化炭素、炭化水素を排ガス浄化触媒を内蔵した排ガス浄化触媒反応器に通して接触酸化により二酸化炭素あるいは水に変換して浄化する排ガス浄化方法において、排ガス浄化触媒を排ガス浄化処理の停止期間に排ガス浄化触媒反応器内で水蒸気で処理するかまたは排ガス浄化触媒反応器外に一旦取り出した後に水蒸気で処理することを特徴とする排ガス浄化触媒の再生方法。

【請求項 7】 ハロゲン化合物を含有する排ガス中の一酸化炭素、炭化水素を排ガス浄化触媒を内蔵した排ガス浄化触媒反応器に通して接触酸化により二酸化炭素あるいは水に変換して浄化する排ガス浄化装置において、第一の排ガス通路と第二の排ガス通路を有する排ガス浄化触媒反応器への排ガス流入、流出方向を第一の排ガス通路を排ガス入口とし、第二の排ガス通路を排ガス出口とする場合と、第二の排ガス通路を排ガス入口とし、第

一の排ガス通路を排ガス出口とする場合とに切り換える手段を備えたことを特徴とする排ガス浄化装置。

【請求項 8】 ハロゲン化合物を含有する排ガス中の一酸化炭素、可燃性炭化水素を排ガス浄化触媒を内蔵した排ガス浄化触媒反応器に通して接触酸化により二酸化炭素あるいは水に変換して浄化する排ガス浄化装置において、排ガス浄化触媒反応器の前流側の排ガス流路中に水蒸気または可燃性ガスを注入する注入手段を備えたことを特徴とする排ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ボイラなどの燃焼装置または石油化学工場や印刷、塗装、クリーニング工場などから排出される排ガスの浄化装置とその運転方法に係り、特にハロゲン化合物が共存する一酸化炭素や炭化水素などの可燃物を効率よく酸化除去できる排ガス浄化装置と運転方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一酸化炭素（CO）や炭化水素を含有する排ガスは、人体に有毒であると同時に臭気が強いため公害を引き起こし、高い効率で除去することが望まれている。これらを除く技術としては吸着法と接触酸化法が知られているが、濃度の高い場合には前記有害物質除去装置がコンパクトになることなどから、接触酸化による方法が有利である。

【0003】COや炭化水素の接触酸化に用いる触媒としては、遷移金属酸化物を活性成分にする触媒や白金（Pt）やパラジウム（Pd）などの貴金属を各種担体に担持したものが知られており、特にPtを担持した触媒が低温でも活性が高く、劣化も小さいことから広く実用化されている。

【0004】具体的には、図6の様に各種排ガス発生プラント15出口の排ガス流路10に触媒層13を充填した触媒反応器12を設け、助燃バーナなどの加熱装置11を用いて所定温度に昇温した排ガスを触媒層13に導き、排ガス中に含有されるCOや炭化水素を二酸化炭素（CO₂）や水に酸化する方法が採られている。触媒層13中の触媒には一般に貴金属（特に白金）をアルミナもしくはコーゼライトなどに担持した触媒が用いられ、150～300℃の反応温度で高い除去効率が得られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来技術は、排ガス中にハロゲン化合物を含む場合の触媒活性の劣化までは考慮されておらず、ハロゲン化合物を微量に含む排ガスでは急激に触媒活性が低下するという問題があった。図7は臭化水素を数ppmを含む排ガスにおけるPt-A1₂O₃触媒の活性の経時変化の一例を示したものであるが、ハロゲン化合物が微量に存在すると

P t - A l₂ O₃ 触媒の活性が急激に低下している。

【0006】石油化学工場や印刷、塗装、クリーニング工場などから排出される排ガス中には、数千 p p m の C O や炭化水素の他に、通常数 p p m から数 1 0 p p m のハロゲン化合物が含有されており、接触酸化法による排ガス浄化では触媒の劣化が著しく、劣化した触媒の交換のために多量の触媒を必要としたり、また触媒交換頻度が大きく、その対策が望まれていた。特に、貴金属担持触媒のハロゲン化合物による劣化速度は、低温になるほど顕著であるため、低温活性が高い貴金属触媒を高温で

使用して使用期間を延ばそうとする手段がとられているが、この場合には、運転コストの増大を招くだけでなく、触媒の熱による劣化という問題を生じている。

【0007】また、触媒交換頻度を低減するために行う触媒の再生処理はハロゲン化合物が存在しない高温下に長時間さらしておく必要があり、その間プラントの運用は停止させなければならない。

【0008】本発明の課題は、上記した従来技術の問題をなくし、ハロゲン化合物含有排ガスを低温で、かつ長期間高い浄化効率で運転可能な排ガス浄化装置または方法を提供することにある。

【0009】また、本発明の課題は、C O や炭化水素を低温で接触酸化除去する装置において、微量なハロゲン化合物により劣化した触媒を簡単に再生できる排ガス浄化装置もしくは方法を提供することにある。

【0010】
【課題を解決するための手段】上記本発明の課題は、C O や炭化水素の接触酸化により浄化した際に発生する熱または水蒸気でハロゲン化合物による劣化速度を遅らせるか、または劣化した触媒が再生されるようにすることで解決できる。具体的には、次に列挙した発明を実行する方法と装置により本発明の課題が解決できる。

【0011】(a) 図 1 に示すように排ガス浄化触媒が劣化した場合にはダンパー 3 ~ 6 を用いて触媒反応器 1 2 内の触媒層 2 のガス流入方向を入れ替える。すなわち排ガス流路 1 0 のメイン流路 1 0 a に設けたダンパー 3、5 を開放し、バイパス流路 1 0 b に設けたダンパー 4 とバイパス流路 1 0 c に設けたダンパー 6 を閉鎖することで排ガスは触媒反応器 1 2 の図示の前方側から流れ込み、排ガス流路 1 0 のメイン流路 1 0 a のダンパー 3、5 を閉じ、バイパス流路 1 0 b、1 0 c のダンパー 4、6 を開くことで排ガスは触媒反応器 1 2 の図示の後方側から流れ込む。

(b) ハロゲン化合物により触媒活性が劣化した場合には、図 2 に示すように触媒 A ~ E を多段に積んだ触媒層 2 の排ガスガス出口部に設置していた触媒 E などをガス流入部に、入口部の触媒 A などを出口部に置き換えるように充填し直す

(c) 排ガス浄化触媒の活性が劣化した後の一定期間は、メタノール、プロパンなどの可燃物を触媒層に注入

する。

【0012】(d) 排ガス浄化装置運転中、触媒層前流側に水蒸気注入装置を設け、排ガス中に水蒸気を間欠的に添加する。

(e) 排ガス浄化装置運転停止時、触媒再生を目的とし、水蒸気注入装置から水を含んだガス (a i r、N₂ など) を流す。

(f) 排ガス浄化装置運転停止時における触媒を装置内または装置より取り出し、水蒸気を用いて通風する。

【0013】C O や炭化水素の接触酸化に用いる触媒は遷移金属酸化物を活性成分にする触媒や P t、P d 等の貴金属担持触媒がその特性を有しており、中でも上記方法に用いる触媒として P t を担持した触媒が好適である。特にチタニアもしくはチタニアを担持したハニカム担体に白金を担持したものが好結果を与える。

【0014】本発明の上記 (a) の発明において触媒反応器 1 2 への排ガスの流入方向を入れ替えるための手段には図 1 に示すように排ガス流路 1 0 のメイン流路 1 0 a に設けたダンパー 3、5 とバイパス流路 1 0 b、1 0 c にそれぞれ設けたダンパー 4、6 を用いても良いし、図示しない二方弁を複数用いて排ガスの流れる方向を切り換えられるようにしても良い。

【0015】また、触媒層中の排ガス出口部の触媒と排ガス入口部の触媒を入れ替える (b) の方法において触媒層は多段である必要はなく、一層からなる触媒層の排ガス入口部分と排ガス出口部分を反転させることで入れ替えて充填することもできる。

【0016】さらに、(c) の発明において用いられる可燃物は、メタノール、プロパンまたはブタン以外のものでも良いが、燃焼開始温度が排ガス浄化装置の運転温度で容易に酸化燃焼する物質がよい。一般に炭素数の少ない含酸素化合物、メタノール、エタノールのほか、炭素数の比較的多い炭化水素が好結果を与えやすい。

【0017】また、(d) の発明により間欠的に水蒸気を注入することにより、①ハロゲン化合物がハロゲン化水素に分解された際、水蒸気が存在すると触媒層より排ガス流れの後流側に配置された機器の腐食が著しいが、触媒が劣化した時のみ水蒸気を添加するので、機器の腐食のおそれがない。また②触媒活性が低下したとのみ、水蒸気を添加するので、水蒸気添加のランニングコストが少なく済む。

【0018】また、蒸気 (d) の発明において、予め排ガス中に水蒸気が含まれている場合は、水蒸気の不足分を注入することでより効果的に酸化浄化できる。さらに、上記効果を得るために、S O₂などを付加することでも効果は期待されるが、非常に安価で、環境問題に影響を及ぼさない水蒸気が最も適している。

【0019】さらに上記した (a) ~ (f) の発明は、それぞれ単独で用いても良いが、これらの方法の中で少なくとも二種類の方法を組み合わせ用いてもよい。

(a) あるいは (b) の発明を用いる場合に (c) ~ (f) の発明を組み合わせる行うことにより、さらに高い効果が得られる。

【0020】

【作用】本発明者らは、図 6 で示す従来の排ガス浄化装置における触媒のハロゲンによる活性劣化を防止するため、その劣化挙動を詳細に研究し、次のような結論に至った。

【0021】A) 貴金属系触媒のハロゲン化合物による劣化は、吸着による一次劣化であり再生可能である。

B) ハロゲン化合物の触媒への吸着は極めて弱く、数 10 ~ 100℃程度の昇温により大幅に減少し、それにより活性が回復する。その際、回復に要する時間は数時間から数十時間でよい。

C) ハロゲン化合物による触媒活性の劣化は非常に大きい、水蒸気を間欠的に添加すると吸着したハロゲン化合物を置換し、活性は回復する。

D) 上記 A) ないし C) の現象は特に Pt-TiO₂ 触媒で顕著である。

【0022】本発明の特徴は、以上の現象を従来技術の問題点の解決に利用する点にある。図 3 は Pt または銅 (Cu) を活性成分とする触媒の臭化水素による加速劣化試験により劣化挙動を示したものである。本図から明らかのように、Cu 系触媒に比較して Pt 系触媒は反応ガス中で反応温度より 50 ~ 100℃高い温度である 350 ~ 400℃に 2 時間さらすだけで容易に活性が回復する。これは、Pt 触媒が前述した A) および B) に示した性質を有するためである。

【0023】ここで、もし微量なハロゲン化合物により徐々に劣化した触媒を何らかの手段により、間欠的に短時間でも高温で処理できるならば、触媒活性を回復させることができ、長期間高い性能を維持し続けることが可能になる。

【0024】一方、一般的に触媒酸化により無害化しなければならない産業排ガス中の CO や炭化水素濃度は数千 ppm と高い場合が多い。そのような場合にはそれらの酸化反応熱で触媒装置内の温度分布は図 5 に示すように数十 ~ 100℃上昇する。従って、触媒性能の低下した時点で、温度が低く、活性劣化の大きい排ガス入口部の触媒を何らかの手段により排ガス出口部に位置させることにより、反応熱で触媒を再生できるはずである。本発明で採用した (a) と (b) の方法は、このような思想の基に達成したものであり、以下にその動作を説明する。

【0025】図 1 に示すように (a) の発明において、排ガスはまず、メインの排ガス流路 10a とダンパー 3 を通って触媒層 2 に導かれ、排ガスに含有される CO と炭化水素が接触酸化により CO₂ と水に変換された後、ダンパー 5 を経て排出される。触媒層 2 中の触媒は排ガスに含まれるハロゲン化合物により、排ガス入口から徐

々に劣化し、その結果触媒層 2 の排ガス浄化性能が低下してくる。排ガス浄化性能の程度が一定に達した時点でダンパー 3、5 を閉じ、ダンパー 4、6 を開き、バイパス流路 10b から触媒層 2 の図示後方側から排ガスを導入させて、触媒酸化後、ダンパー 6、バイパス流路 10c から排出されるようにガス流れ方向を変更すると、活性劣化の激しかった反応器 12 の図示の排ガス入口部に位置していた触媒は、反応熱で温度の上昇した排ガスにさらされ、再生される。

【0026】(b) の発明の場合は、上記 (a) の発明における操作をガス流路を切り換えないで一つの触媒層での触媒の入れ換えによって実施しようとするものであり、その作用は上述した場合と同様である。

【0027】他方、(c) の発明を用いる場合は、触媒が劣化して排ガス浄化装置が所定の性能を維持できなくなった場合に、処理対象である CO や炭化水素に比べて反応性の高いガスを排ガス中に注入し、触媒層の排ガス入口部で燃焼させることによって加熱再生しようとするものである。

【0028】排ガス中にメタノールやブタンなどの反応性の高い物質を数 1000 ppm 注入すると、それらは触媒層の排ガス入口側で速やかに酸化し、触媒層の排ガス入口部の温度を上昇させる。その温度上昇に伴って、ハロゲンによって劣化した触媒は、速やかに再生され、排ガス浄化装置の性能が回復する。上述したように再生に必要な時間は数時間から数 10 時間で十分であり僅かな燃料費の増大によって効率よく再生することが可能である。特に浄化対象ガスの発熱量の小さい場合には、極めて有効な再生手段となる。

【0029】以上のように本発明は、貴金属触媒のハロゲン化合物による劣化の特徴と浄化対象ガスが発熱を伴うことが多いことを巧みに組み合わせることにより、長期間高い装置性能を維持できるようにしたことを特徴とするものである。

【0030】また (d) の発明において、図 4 に示す通りプラント 15 からの排ガス出口流路において触媒層 13 を充填した触媒反応器 12 と加熱装置 11 の間に水蒸気注入装置 7 を設け、水蒸気注入装置 7 から水蒸気を排ガス中に入れることによりハロゲンの触媒への吸着が抑制され、低温で効率的に排ガス浄化が可能となる。この水蒸気の排ガス中への注入は加熱装置 11 の前流側でも構わず、加熱装置 11 と一体にしても問題ない。

【0031】図 6 に示す従来技術ではプラント 15 より排出される排ガスは加熱装置 11 により加熱された後、触媒層 13 へと送られる。ここで、一般的に水蒸気共存下ではその吸着阻害により活性が低下するため、必要に応じてドライヤーにより脱水される。

【0032】(d) の発明を用いて運転を行うことは、先に述べた通り、ハロゲンの吸着を抑制する結果を導き、ハロゲンの吸着量が減少することで触媒の有効活性

7
点が増加し、酸化率の向上につながる。高酸化率が得られれば必然的に必要触媒量が減少し、装置運転のコストダウンができる。

【0033】一般的な接触酸化では、水蒸気共存下で触媒活性が低下する。本発明の触媒も水蒸気を注入することで触媒活性は低下するが、水蒸気とハロゲン化合物が共存すると、水による活性低下がハロゲン化合物による活性低下を妨げて、全体として触媒の活性低下が小さくて済む。

【0034】また、(e)の方法において、本発明では従来技術では高温で長時間エージングする必要のあった触媒再生が、低温で円滑に行うことが可能であるため、プラント停止時には図4に示す水蒸気注入装置7から水蒸気を注入し、配管5、反応器12（触媒層13）を経由し、配管6により排出することで触媒を再生することが可能となる。

【0035】(f)の方法においては排ガス浄化装置の運転停止後、図4に示す反応器12から触媒層13を取り出した後、この触媒層13に水蒸気を用いて通風する方法である。

【0036】(e)の方法または(f)の方法を用いることによりハロゲン化合物によって劣化した触媒の再生において、水蒸気がハロゲンの脱離を促進し、低温で回*

* 復することが可能であるため、従来技術において再生時、高温に昇温していた燃料が不要となり、また、再生時間についても短時間で再生可能となるため、より大きなコストダウンが可能となる。

【0037】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態について説明する。

実施例1

コージュライト担体（セル数 200セル/インチ、セル厚み 0.3mm）の担体にチタニアゾル（TiO₂含有量30%）を含浸させた後、150℃で乾燥させ、再びチタニアゾルに含浸させ、150℃で乾燥させ後、500℃で2時間焼成した。得られた担体にジニトロジアンミン白金の水溶液を担体に対し、Ptが0.1wt%になるように含浸させた後、150℃で乾燥させ、550℃で2時間焼成させて排ガス浄化用触媒を得た。

【0038】図1あるいは図2に示した触媒の再生の効果を確認するため、上記触媒を用いて表1の条件で24時間運転後、触媒層の排ガスの入口部と出口部とで触媒の配置位置を逆にして24時間運転することを10回繰り返した。

【0039】

【表1】

C O	6 0 0 0 p p m
O ₂	2 0 %
H ₂ O	1 . 5 %
C H ₃ B r	5 p p m
空間速度	7 0 0 0 0 h ⁻¹
入口温度	3 0 0 ℃

【0040】比較例1

従来技術を模擬するため実施例1に用いた触媒と同じ触媒を用い、触媒層の排ガスの入口部と出口部を入れ替えることを行わないで、480時間保持した。

【0041】実施例2

実施例1のチタニアゾルをアルミナゾルに代えて同様の操作により触媒を調整した。この触媒を用いて実施例1と同様に触媒再生の模擬試験を行った。

【0042】比較例2

実施例2の触媒を用い比較例1と同様の試験を実施した。

【0043】実施例3

前述の(c)の方法の効果を確認するため、実施例1の※

30※触媒を表1の条件で480時間運転後、気化させたメタノールを2,000ppm、2時間注入し、その後の触媒活性を調べた。

【0044】比較例3

実施例1の触媒に代えて特願平6-320527号（特開平8-173760号）におけるCu・CeO₂・Mn₂O₃・ZrO₂（重量比1：1：4：4）触媒を用いて同様の試験を行った。

【0045】実施例1～実施例3および比較例1～比較例3の触媒について、初期および500時間経過後のCO除去率を測定した結果を表2にまとめて示した。

【0046】

【表2】

	C O 酸化率（%）	
	初期	5 0 0 時間後
実施例 1	99.9以上	99
実施例 2	99.9以上	97
実施例 3	99.9以上	96
比較例 1	99.9以上	90
比較例 2	99.9以上	88
比較例 3	97	60

【0047】実施例1と比較例1および実施例2と比較例2の比較から、触媒層に流入する方向を周期的に変更した本発明の実施例の場合には触媒の活性低下がほとんど無かったのに対し、ガス流入方向が同一であった比較例の場合には500時間経過後のCOの除去性能は大きく低下している。

【0048】このようにガス流れ方向の変更もしくは触媒の排ガス入口部と出口部での入れ替えによって、触媒層の排ガス入口部にあった触媒を排ガス出口部に、排ガス出口部にあった触媒を排ガス入口部になるように運転することにより、排ガス中のハロゲンに化合物による劣化を著しく軽減でき、長時間高い性能を維持することができる。

【0049】また、比較例1と実施例3の比較をしてみ*

CO	6000 ppm
O ₂	20%
H ₂ O	1.5%
CH ₃ Br	5 ppm
空間速度	30,000 h ⁻¹
入口温度	300℃

【0053】実施例5

実施例1のチタニアゾルをアルミナゾルに変えて同様の操作により触媒を調整した。この触媒を用いて実施例4と同様の試験を行った。

【0054】比較例5

実施例5の触媒を用いて比較例4と同様の試験を実施した。

【0055】実施例6

空間速度の影響を見るため、実施例4の触媒を用い、表3の条件の空間速度を30000 h⁻¹に変更して600

【0056】比較例6

実施例6の条件をH₂O=0%に変更して試験を行った。

【0057】実施例7

(d)の方法、(e)の方法の効果を確認するため、実施例1と同様の触媒を用い、表3のH₂O=0%の条件で試験を行った。ただし100時間運転毎にH₂O=1.5%で1時間の再生運転を行い、700時間後、再生を行う前の活性を測定した。

* ると、燃焼性の高い有機物を添加し、その接触酸化熱で触媒を加熱した本発明になる実施例3では活性が大きく回復している。これは、間欠的に燃焼し易い炭化水素を添加して運転する本発明の方法が優れたものであることを示すものである。

【0050】実施例4

実施例1で得られた触媒を用いて表3の条件で700時間運転を行った。

【0051】比較例4

従来技術を模擬するため実施例4に用いた触媒と同じ触媒を用い、表3の条件の中のH₂O=1.5%をH₂O=0%に変更して700時間運転を行った。

【0052】

【表3】

【0058】比較例7

比較例5にて劣化した触媒を150℃の空気中で2時間通風後、表3の空間速度30,000 h⁻¹の条件にて活性を測定した。

【0059】実施例8

(f)の方法の効果を確認するため、比較例6にて劣化した触媒を取り出し、一度水に漬けた後、ドライヤーで通風乾燥させた触媒を表3の条件にて活性を測定した。

【0060】比較例8

比較例7にて使用後の触媒を用いて、ドライヤーで通風のみ行い、表3の条件にて活性を測定した。

【0061】実施例9

比較例8にて使用後の触媒を用い、実施例7と同様の試験を行った。

【0062】実施例4～9および比較例4～8の触媒について初期および耐久試験後のCO除去率を測定した結果を表4にまとめて示した。

【0063】

【表4】

	初期活性 (%)	耐久試験後活性 (%)
実施例 4	9 6	8 3
比較例 4	9 6	8 1
実施例 5	9 5	3 1
比較例 5	9 9	1 8
実施例 6	9 9 . 5	9 9 . 2
比較例 6	9 9 . 9	9 6 . 7
実施例 7	—	8 4
比較例 7	—	1 9
実施例 8	—	9 8 . 8
比較例 8	—	1 9
実施例 9	—	2 9

【0064】実施例4～6と比較例4～6との比較から、初期活性は水蒸気の無い条件の方が高活性であるのに対して、600または700時間耐久試験時、ハロゲン化合物と水蒸気の触媒表面に競争吸着し、水蒸気の吸着が、非常に活性低下の大きいハロゲンの吸着を抑制しているためといえる。

【0065】また、実施例7と比較例7との比較から、低温の空気中で再生しても効果がほとんど見られなかったのに対して、水蒸気を用いて再生した場合の効果は非常に大きいことが分かる。この比較のみでは単に触媒成分の違いの影響とも考えられるが、実施例9にて比較例7で活性回復の小さかった触媒が大きく回復していることから水蒸気による再生の有効性が認められる。さらに、実施例8と比較例8との比較においても同様の効果を認めることができた。

【0066】

【発明の効果】本発明によれば、従来劣化が大きいため大量の触媒を必要としたり、高い性能の得られなかったハロゲン化合物を含有する排ガス中のCOや炭化水素を、低温かつ高効率で浄化することが可能になる。

【0067】また触媒再生に際しては、大がかりな操作は必要なく、流路の切換、劣化時点での触媒の充填し直し、あるいは微量の可燃物の注入等の簡単な操作でよい。また、触媒再生に水蒸気を用いる場合にも、短時間で効率的な再生が*

*可能であり、利用する水蒸気についても安価で、環境問題にも影響が無いため、安価な再生により触媒交換頻度を軽減でき、経済的にも大きなメリットがある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態の排ガス浄化設備のフローチャートを示す図である。

【図2】 本発明の実施の形態の排ガス浄化触媒層の配置位置を排ガス入口部と出口部で入れ替える場合の説明図を示す図である。

【図3】 ハロゲン化合物含有排ガスによる触媒活性の変化を示す図である。

【図4】 本発明の実施の形態の排ガス浄化設備のフローチャートを示す図である。

【図5】 従来技術での触媒層内の温度分布の一例を示す図である。

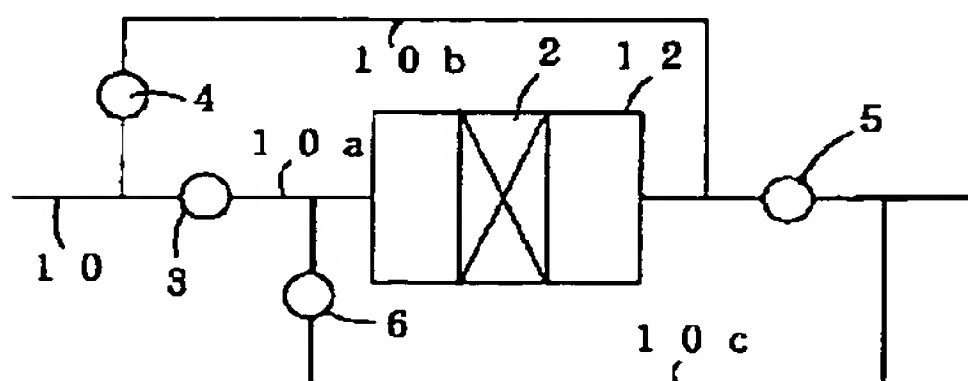
【図6】 従来技術による触媒燃焼装置を示す図である。

【図7】 Pt/Al₂O₃触媒のハロゲン共存下でのCO酸化率の経時変化を示す図である。

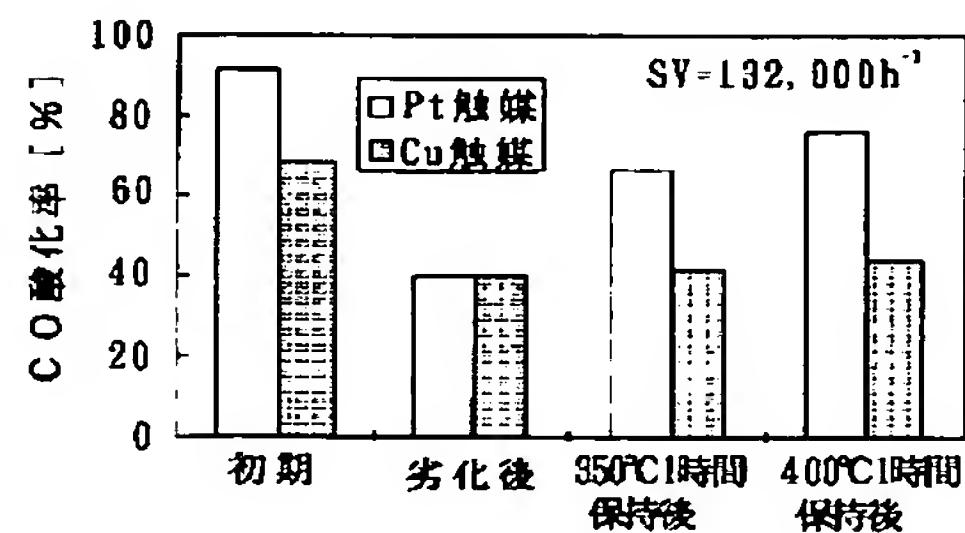
【符号の説明】

2 触媒層
3～6 ダンパー
7 水蒸気注入装置
10 排ガス流路
11 加熱装置
12 触媒反応器
15 排ガス発生源プラント

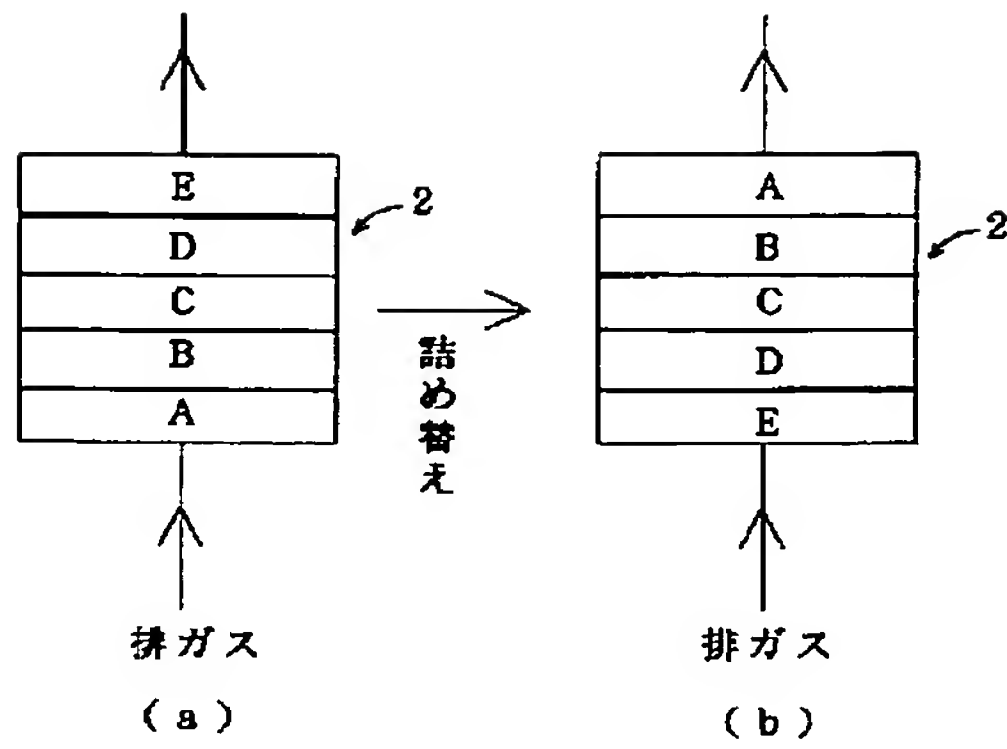
【図1】



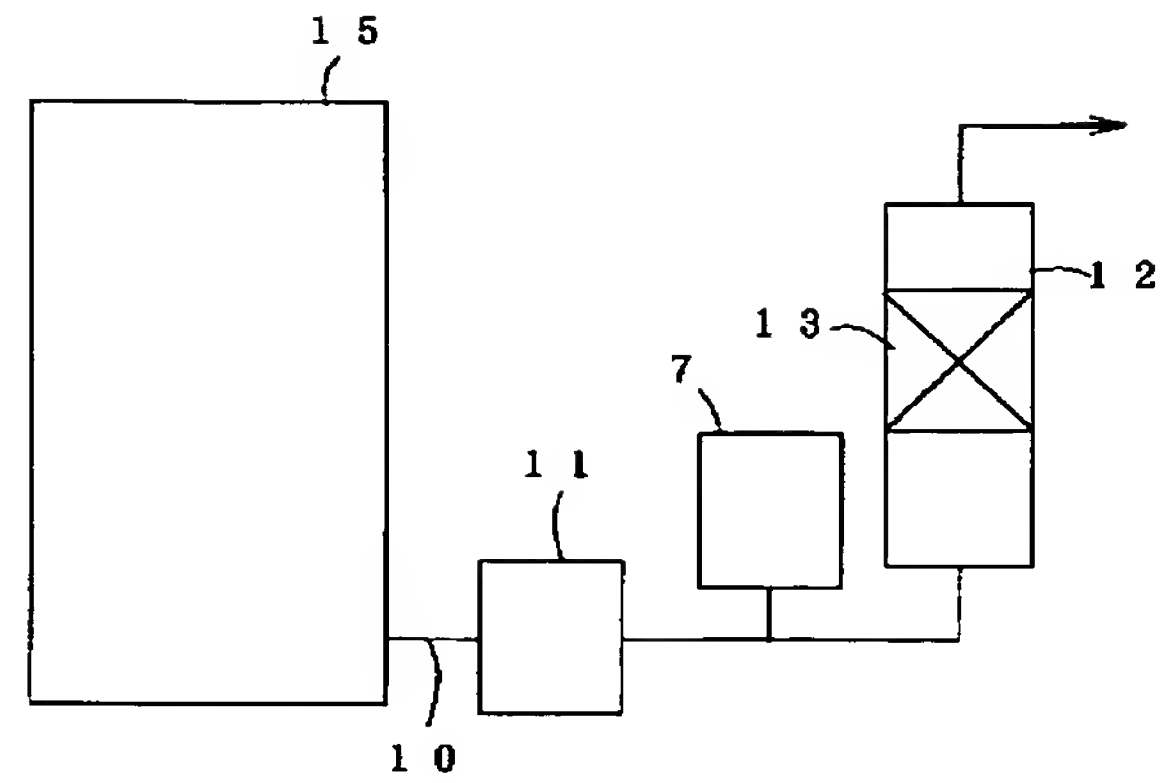
【図3】



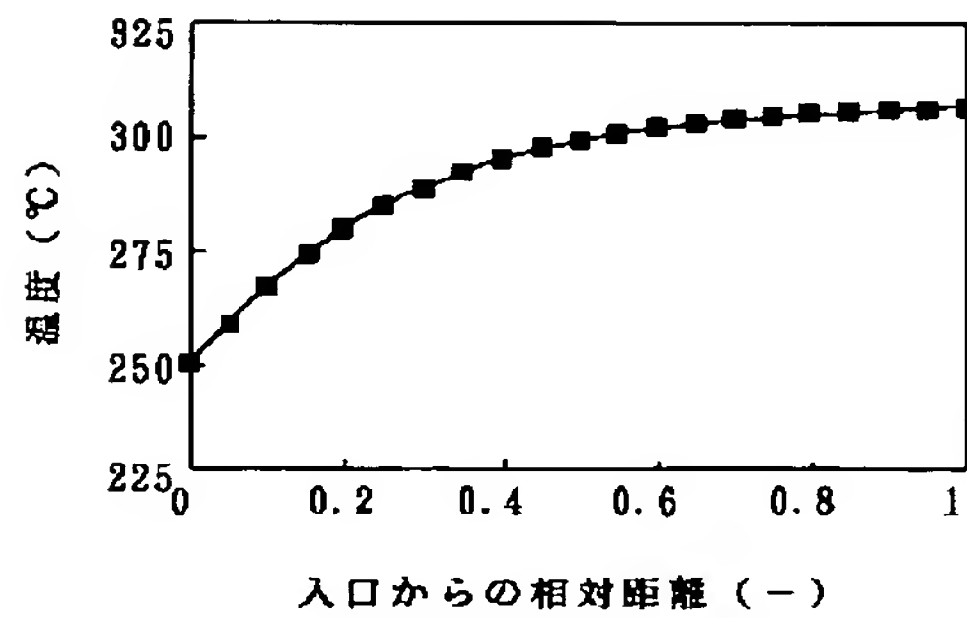
【図2】



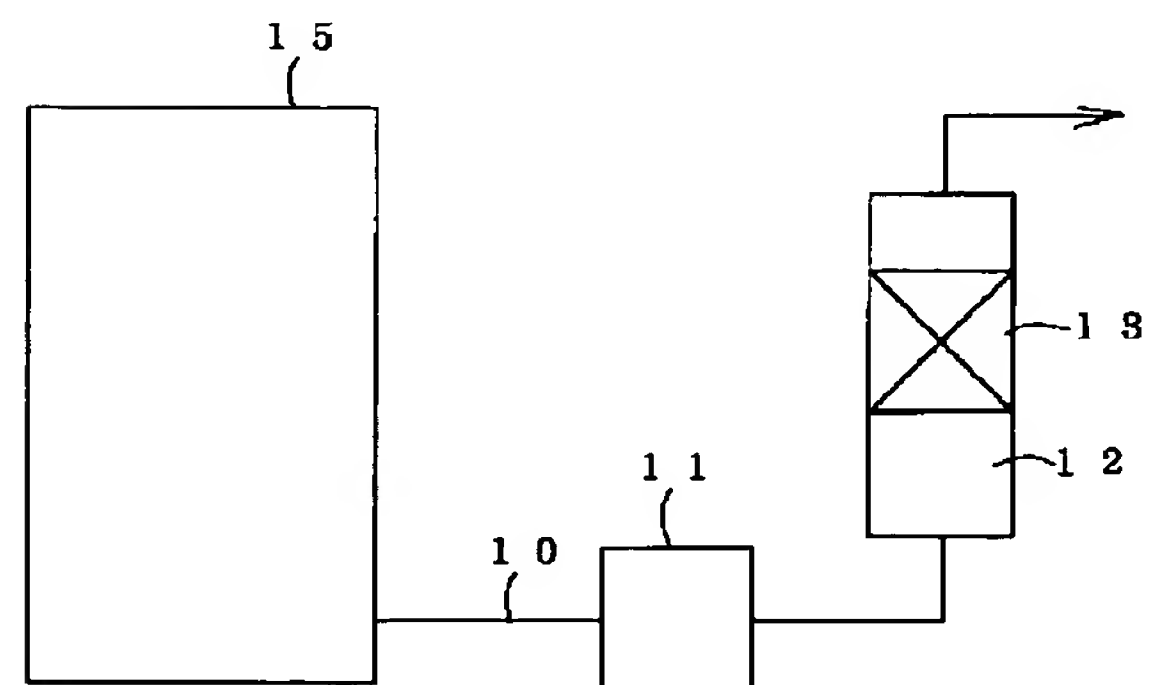
【図4】



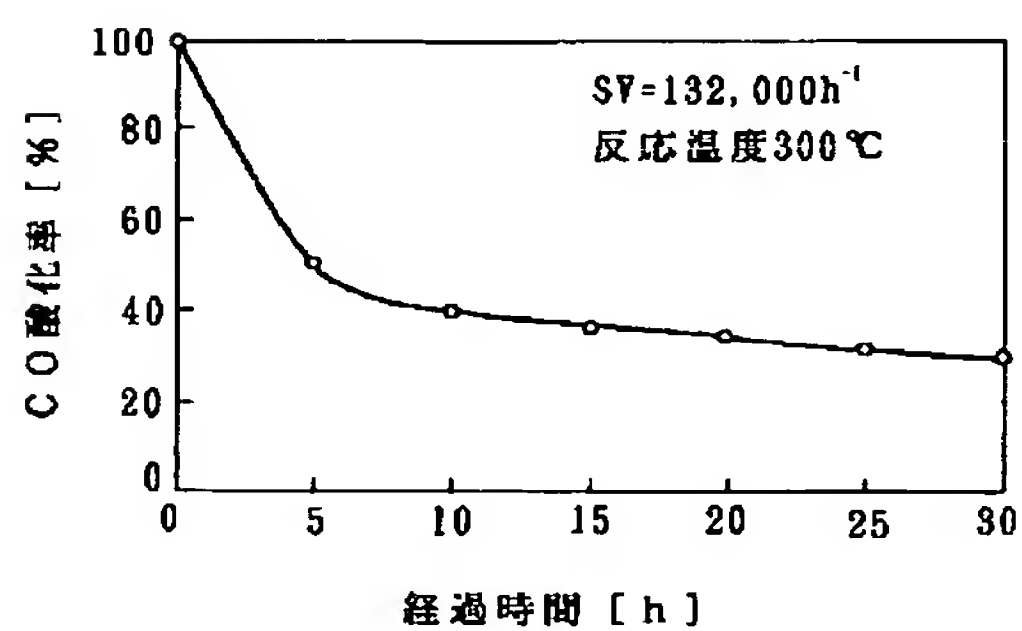
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 今田 尚美
広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立
株式会社呉研究所内